ÜBER

# PHENOLPHTALEÏN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

EDUARD BURCKHARDT

AUS BASEL

BASEL, 1897

FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

St. Albanvorstadt 15.

ÜBER

# PHENOLPHTALEÏN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

EDUARD BURCKHARDT

AUS BASEL

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL, 1897

FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

St. Albanvorstadt 15.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0119

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium des Herrn Professor *Nietzki* in Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor *R. Nietzki*, für den bewährten Rat, den er mir während der Ausführung meiner Arbeit zu Teil werden liess, meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Ein Teil dieser Arbeit findet sich veröffentlicht in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrgang XXX, p. 175.

# Einleitung.

Es war im Anfang der 70er Jahre, als *Baeyer* jene für die Wissenschaft sowohl, als für die Technik überaus wichtige Condensationsfähigkeit des Phtalsäureanhydrides mit den Phenolen entdeckte, die zu einer ganzen Reihe, teilweis farbenprächtiger Substanzen führte, denen man den Namen Phtaleïne gab.[1])

Ueber die Constitution dieser Körper war man Anfangs im Ungewissen; als es aber gelang, durch Behandeln des Phenolphtaleïns mit Aetzkali, Dioxybenzophenon und Benzoësäure zu erhalten, da war es klar, dass diese Körper Derivate des Triphenylmethans sein mussten; allein es wollte nicht gelingen, durch Abbau des Phenolphtaleïns zu einer Triphenylmethancarbonsäure zu gelangen.

Erst die sogenannte Friedel-Krafts'sche Reaktion machte es *Baeyer* möglich, eine für die damalige Zeit vollkommen genügende Erklärung der Constitution der Phtaleïne zu geben.

Aus dem Phtalylchlorid

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CCl_2 \\ \\ CO \end{matrix} > O$$

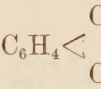
entsteht nämlich mit Benzol unter der condensierenden Wirkung des Aluminiumchlorides das Diphenylphtalid, auch Phtalophenon genannt.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C{=}(C_6H_5)_2 \\ \\ C{=}O \end{matrix} > O$$

---

[1]) Annalen 183, p. 1 ff.; 202, p. 36 ff.

Wird dieses nitriert, reduziert und durch die Diazoverbindung in das entsprechende Oxyderivat übergeführt, so erhält man einen Körper, der identisch ist mit dem einfachsten Repräsentanten der Phtaleïne, dem Phenolphtaleïn[1]). Diesem konnte somit folgende Formel erteilt werden.



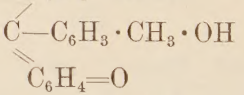
Lacton einer Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure.

Als Stellung der beiden Phenolhydroxyle bezeichnete *Baeyer* bereits die Parastellen zum bindenden Methankohlenstoffe; das durch die schon erwähnte Kalischmelze erhaltene Dioxybenzophenon erwies sich dann etwas später wirklich identisch mit dem auf anderm Wege erhaltenen pp. Dioxybenzophenon.

Die leichte Löslichkeit des Phenolphtaleïns in Alkalien wurde als Funktion der beiden Phenolhydroxyle angesehen, desgleichen schrieb man den charakteristischen Farbenumschlag der Salzbildung zu.

Als man aber in neuerer Zeit anfing, die Färbung, bez. den Farbstoffcharakter als eine Folge bestimmter Atomgruppierungen im Moleküle zu betrachten, da genügten diese ältern Anschauungen nicht mehr, und es galt auch hier für den so gut markierten Farbenumschlag aus Weiss in Rotviolett eine andere Erklärung zu geben.[2])

Nach Analogie nun der von *Nietzki* behaupteten Chinonnatur der Rosolsäurefarbstoffe[3])



Rosolsäure.

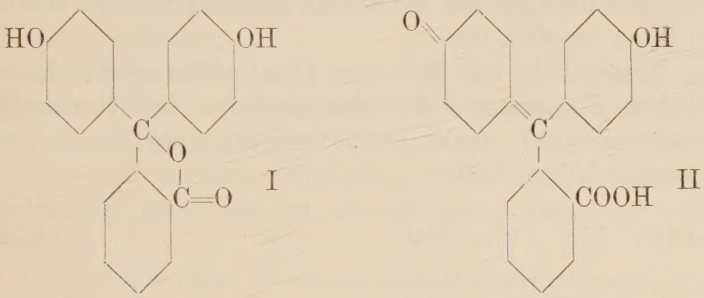
glaubte *Friedländer* auch beim Phenolphtaleïn, sowie bei den übrigen Phtaleïnen eine chinoïde Struktur annehmen

[1]) Annalen 202, p. 67.

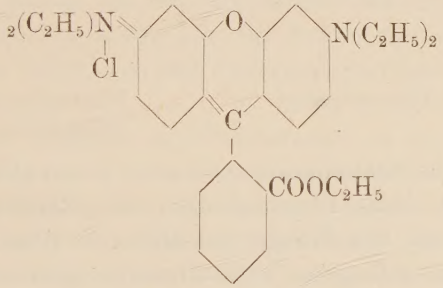
[2]) Chemisches Centralblatt 1897 I, p. 149.

[3]) Chemie der org. Farbstoffe, 2te Aufl.

zu dürfen; d. h. er nahm an, dass das Phenolphtaleïn in zwei sogenannten tantomeren Formen existiere, von denen die eine (I) nur in saurer, die andere (II) nur in alkalischer Lösung beständig ist.[1])

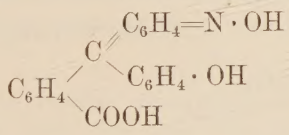



Beinahe zu gleicher Zeit war auch *Bernthsen*[2]) bei der Untersuchung des Rhodamin 6 G zur selben Ansicht gelangt.




Rhodamin 6 G.

*Friedländer* erhielt denn auch bei der Behandlung der alkalischen Phenolphtaleïnlösung mit Hydroxylamin ein Oxim, dem er folgende Constitution zuschreibt[3])

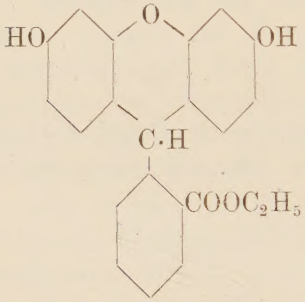



[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 26, p. 172.
[2]) Chemiker Zeitung 1892, p. 1956.
[3]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 26, p. 2258.

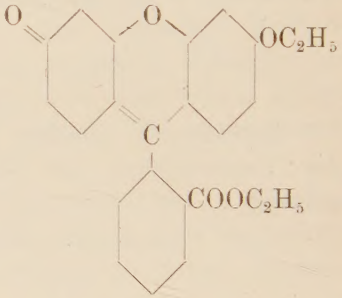
Einen andern Weg als *Friedländer* beim Phenolphtaleïn, haben *Nietzki* und *Schröter* beim Fluoresceïn zum Beweise der Chinonnatur desselben eingeschlagen.[1])

Es gelang ihnen nämlich gefärbte Ester des Fluoresceïns darzustellen, bei denen man notgedrungen die chinoïde Struktur zugeben muss.

Namentlich ist hier ein Diaethylfluoresceïn hervorzuheben, das genannte Forscher auch aus dem Herzigschen Fluorescinester[2]) durch Oxydation und nachherige Aethylierung erhalten hatten.



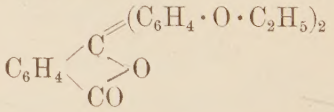

Herzig'scher Fluorescinester.




Diaethylfluoresceïn von Nietzki und Schröter.

Aehnliche Aethylierungsversuche in alkalischer Lösung wurden auch beim Phenolphtaleïn von *Haller* und *Guyot* in Nancy[3]) und von *Herzig* und *Meyer* in Wien[4]) angestellt, allein keinem gelang es, krystallisierte, gefärbte, d. h. chinoïde Produkte zu erhalten.

Sie erhielten jeweils in quantitativer Ausbeute beim Aethylieren des Phenolphtaleïns in alkoholischer Natronlauge ein ungefärbtes Produkt, das sich als lactoïder Diaethyläther von folgender Constitution leicht erkennen liess.




[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 28, p. 44.
[2]) Wiener Monatsheft 13 (1892), p. 422.
[3]) Comptes rendus 120, p. 296.
[4]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 28, p. 3268.

Der analoge, ungefärbte Diaethylkörper wurde auch beim Fluoresceïn erhalten, jedoch nur in sehr geringen Quantitäten.

Er entsteht auch beim Aethylieren des Orcinphtaleïns, ebenfalls nur in geringer Quantität neben grossen Mengen gefärbter Produkte.[1])

*Herzig* hat dann auch versucht, wie er in seiner am 13. Januar 1896[2]) erschienenen Arbeit kundgiebt, chinoïde Ester des Phenolphtaleïns darzustellen, allein er bekam keine krystallisierenden Produkte. Wie er diese Versuche anstellte, ist leider aus der betreffenden Abhandlung nicht zu ersehen.

Desgleichen hatte ich es am Anfang des Wintersemesters 1895, auf Veranlassung von Herrn Professor *Nietzki*, unternommen, analog seiner mit Herrn *Paul Schröter* ausgeführten Arbeit, das Phenolphtaleïn denselben Untersuchungen zu unterziehen: allein bei der Oxydation des Herzig'schen[3]) Phenolphtalinesters stiess ich auf Schwierigkeiten, indem ich immer nur Schmieren und unkrystallisierbare Substanzen erhielt.

Bei einem Versuche, mit Bromwasser zu oxydieren, entstand statt des erwarteten Oxydationsproduktes ein Bromsubstitutionsprodukt, das, wie sofort angestellte Versuche ergaben, sich mit rotem Blutlaugensalz leicht oxydieren liess.

Dies gab den Anstoss, statt des gewöhnlichen Phenolphtaleïns die Untersuchungen mit dem bekannten, schon von *Baeyer*[4]) dargestellten Tetrabromphenolphtaleïn auszuführen.

Teils verliefen die Reaktionen glatter, hauptsächlich aber zeichneten sich die erhaltenen Produkte durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Allerdings konnte zur Darstellung des Tetrabromphenolphtaleïnesters nicht von An-

---

[1]) Mit Orcinphtaleïn wurden auch Versuche angestellt, jedoch fallen gelassen, da sich ergab, dass auch Rich. Meyer in Braunschweig über Orcinphtaleïn arbeitete.

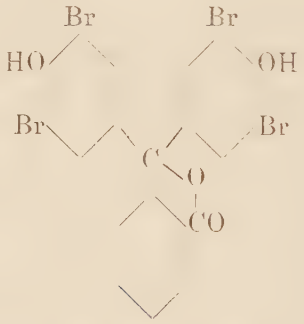
[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 28, p. 3260.

[3]) Wiener Monatshefte 13 (1892), p. 424.

[4]) Annalen 202, p. 68.

fang an vom vierfach bromierten Phenolphtaleïn ausgegangen werden, da hier die Reduktion mit Zinkstaub im Wege stand. Es konnte aber, wie im experimentellen Teile dieser Arbeit dargelegt werden wird, leicht der Herzig'sche Ester bromiert werden zu einem Produkte, das dann als Ausgangsmaterial diente zur Darstellung chinoïder, gefärbter Aethylprodukte des Tetrabromphenolphtaleïns.

Was schliesslich die Stellung der vier Bromatome im Tetrabromphenolphtaleïn anbetrifft, so ist diese mit Sicherheit noch nicht ermittelt, was aber auf vorliegende Arbeit keinen Einfluss hat; es wird daher folgende Strukturformel, welche die wahrscheinlichste ist, jeweilen angewendet werden.




Tetrabromphenolphtaleïn.

# Experimenteller Teil.

## I. Das Ausgangsmaterial.

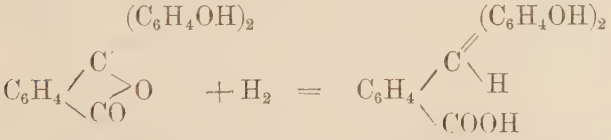
### Phenolphtalinester.

Zur Darstellung des Phenolphtalinesters diente ein nach der Baeyer'schen Vorschrift dargestelltes rohes, aber gut von Phenol ausgewaschenes Phenolphtaleïn.

Dasselbe wurde jeweilen in Posten von 30—50 gr mit ziemlich viel verdünnter Natronlauge und Zinkstaub reduziert.

Die auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnte Reduktionsmasse wurde dann noch heiss in verdünnte Schwefelsäure einfiltriert, mit der Vorsicht, dass die Mündung des Trichterrohres in die verdünnte Schwefelsäure eintauchte. Auf diese Weise gelang es leicht, ein weisses, körniges Phenolphtalin zu erhalten, das mit heissem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet wurde.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.



Phenophtaleïn. Phenolphtalin.

Um aus dem Phenolphtalin zu reinem Herzig'schen Phenolphtalinester zu gelangen, erwies sich folgende Methode am günstigsten:

60 gr Phenolphtalin werden in 800 cm³ Alkohol gelöst und mit 30 gr reiner Tierkohle einige Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; dann wird filtriert und

darauf die Tierkohle nochmals mit 200 cm³ Alkohol ausgekocht.

In die vereinigten, gut abgekühlten Filtrate wird nun so lange trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis sich ein starker Salzsäurerauch an der Mündung des Kolbens bemerkbar macht; nachdem diese Lösung längere Zeit in gut verschlossener Flasche an kühlem Orte gestanden hat, wird sie circa vier Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erwärmt; hierauf destilliert man bis auf $^1/_3$ Volumen den Alkohol ab und lässt erkalten. Die gut gekühlte Flüssigkeit wird nun in feinem Strahle unter stetem Umrühren in 7—8 Liter Eiswasser gegossen.

Auf diese Weise allein gelang es, ein körniges, nicht klebriges Produkt zu erhalten, das sich leicht filtrieren und auswaschen liess.

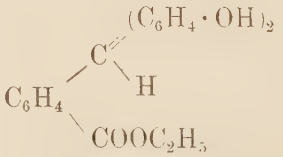
Der gut abgepresste Niederschlag wird darauf in Aether aufgenommen und nun schüttelt man die ätherische Lösung einige Male mit concentrierter Sodalösung gut durch; hierauf wird mit Chlorcalcium getrocknet und dann der Aether bis auf ein Minimum abgedampft.

Nachdem die letzten Reste des Aethers auf dem Wasserbade unter tüchtigem Umrühren weggejagt sind, erstarrt die erst honigartige Flüssigkeit zu einer körnigen Masse von rohem Phenolphtalinester.

Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie.

Um den Ester vollständig zu reinigen, wird er aus Alkohol und Wasser oder aus Chloroform umkrystallisiert.

*Herzig* giebt für sein Produkt den Schmelzpunkt 150 bis 152° an; der hier beschriebene, mehrmals aus Alkohol und Wasser umkrystallisierte Ester hat einen solchen von 156—158°.




Phenolphtalinester.

## Tetrabromphenolphtalinester.

30 gr Phenolphtalinester werden in 300 gr Eisessig gelöst und zum Sieden erhitzt, dann werden ohne weitere Wärmezufuhr 67,5 gr Brom, gelöst in 60 gr Eisessig, langsam in die heisse Lösung des Esters eingetragen, wobei der Eisessig jeweilen wieder ins Sieden gerät.

Nach Beendigung des Eintragens wird nochmals einige Minuten zum schwachen Sieden erhitzt; darauf lässt man ruhig erkalten.

Es scheiden sich in nahezu quantitativer Ausbeute in dicken Krusten Krystalle des Bromproduktes aus, die, wenn einige Male aus Eisessig umkrystallisiert, bei 164° schmelzen.

Gleich wie bei energischer Bromierung des Phenolphtaleïns ein vierfach bromiertes Produkt entsteht, so bildet sich auch hier ein Tetrabromderivat, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

1) 0,717 gr Substanz gaben 1,0563 gr $CO_2$ und 0,1644 gr $H_2O$.

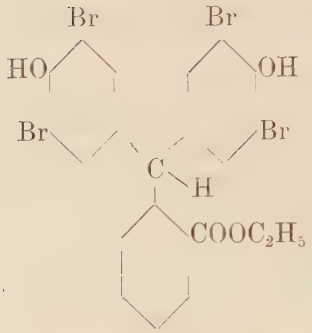
2) 0,1322 gr Substanz gaben 0,1508 gr AgBr (nach Carius).

| Berechnet für $C_{22}H_{16}O_4Br_4$ | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| % C | 39,75 | % C | 40,17 |
| H | 2,41 | H | 2,54 |
| Br | 48,19 | Br | 48,78 |

Der farblose Ester ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform, und wird aus seinen Lösungen durch Wasser in weissen Flocken gefällt.

In kalten Alkalien löst er sich farblos auf ohne Verseifung, und wird aus solcher Lösung durch Säuren unverändert gefällt; concentrierte Schwefelsäure löst mit kirschroter Farbe.

Seine Strukturformel ist folgendermassen konstruiert:




Tetrabromphenolphtalinester.

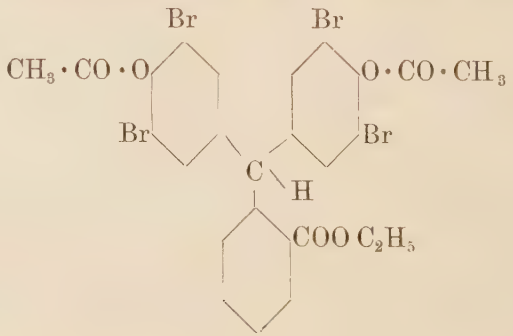
**Diacetyltetrabromphenolphtalinester.**

Da der vorher beschriebene Ester noch zwei freie Hydroxylgruppen besitzt, so wurde versucht, ein Diacetylderivat davon herzustellen.

Zu dem Zwecke wird der reine Ester 4—5 Stunden mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid zum gelinden Sieden erhitzt; darauf wird die Lösung in kaltes Wasser gegossen und dieses dann längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen.

Die anfangs ölige Masse verwandelt sich hiebei in ein Krystallpulver, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 230—231° besitzt.

Die Analyse bestätigt die Entstehung eines *Diacetyltetrabromphenolphtalinesters* von folgender Constitution:



0,3410 gr Substanz gaben 0,5228 gr $CO_2$ und 0,09 gr $H_2O$.

| Berechnet für $C_{26}H_{20}O_6Br_4$ | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| % | C 41.71 | % | C 41.81 |
| | H 2,67 | | H 2.93 |

*Tetrabromphenolphtaleïn und Tetrabromphenolphtalin* wurden nach den Vorschriften *Baeyers* dargestellt. In beiden Fällen ist die Ausbeute eine quantitative.

## II. Die Oxydation und die Derivate des Oxydationsproduktes.

### Tetrabromphenolphtaleïnaethylester.

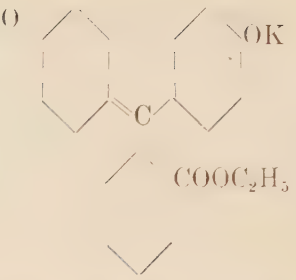
*Nietzki* und *Schröter* hatten den Fluorescinester in verdünnter alkoholischer Sodalösung mit rotem Blutlaugensalz oxydiert und den entstandenen Fluoresceïnester durch Fällen mit Eisessig isoliert.

Das gleiche Verfahren wurde auch beim Phenolphtalinester angewendet, allein wie ich schon in der Einleitung bemerkt habe, das Resultat bestand aus Schmieren. Es wurde dann mit andern Oxydationsmitteln, sowohl in alkalischer, wie in saurer Lösung versucht, doch keines führte zum Ziel.

Schliesslich wurde wieder zum Blutlaugensalz gegriffen und dasselbe trotz Verseifungsgefahr auf eine ziemlich stark alkalische Lösung des Esters einwirken gelassen.

Dabei wurden bei genügender Concentration der Flüssigkeiten rote Flocken erhalten, deren alkoholische Lösung eine bedeutend dunklere Nuance zeigte, wie eine analoge Lösung von Phenolphtaleïn.

Sie können als Alkalisalz des chinoïden Phenolphtaleïnesters angesehen werden.



Bedeutend bessere Resultate lieferte dagegen die Oxydation des *Tetrabromphenolphtalinesters* mit rotem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung.

Nach verschiedenen Versuchen zeigte es sich, dass folgendes Verfahren das beste Resultat giebt.

20 gr (1 Molekül) reiner Ester werden mit kaltem Wasser zu einem feinen Brei zerrieben und mit 7 gr Aetzkali (4 Moleküle) in Lösung gebracht; in die auf etwa 300 $cm^3$ verdünnte Lösung werden nun innert einer halben Stunde unter tüchtigem Umrühren, am besten mit Turbine und Witt'schem Rührer, 20 gr (2 Moleküle) rotes Blutlaugensalz in kalter wässriger Lösung zugefügt.

Es wurde jeweilen eine Lösung verwendet, von der 100 $cm^3$ 20 gr Salz enthielten.

Während des Eintragens färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau und gegen das Ende der Reaktion fallen dunkelblaue feine Flocken aus.

Arbeitet man mit zu verdünnten Lösungen, so muss man die Flocken mit Chlorkalium oder Kaliumcarbonat aussalzen, was jedoch die Reinigung des Produktes bedeutend erschwert.

Nach mehrstündigem Stehen hat sich alles ausgeschieden; die breiartige Masse wird dann auf der Nutsche und auf Thontellern möglichst von aller Flüssigkeit getrennt und hierauf mit heissem Alkohol ausgezogen.

Es hinterbleibt ein feines Krystallpulver, das sich leicht als gelbes Blutlaugensalz erkennen lässt. Aus dem verdünnten Filtrate von dem blauen Brei fällen Säuren einen voluminösen Niederschlag, der sich erwies als bestehend aus

wenig unverändertem Phtalinester und ziemlich viel Tetrabromphenolphtaleïn, entstanden durch Verseifung des Esters und nachherige Oxydation durch das Blutlaugensalz.

Durch Abdestillieren wird nun die tief blau gefärbte alkoholische Lösung concentriert, dann stehen gelassen. Im Verlaufe zweier Tage haben sich die Wände des Krystallisationsgefässes mit einer Kruste von grünschillernden, derben Nadeln überzogen.

Durch Eindampfen der Mutterlauge kann man noch eine zweite und dritte Krystallisation erhalten; schliesslich bleibt eine blaugefärbte, schmierige Masse zurück.

20 gr Ester lieferten in der Regel etwa 12 gr der grünen Krystalle.

Zur Analyse wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Einen Schmelzpunkt haben diese Krystalle nicht; auf dem Platinblech hinterbleibt beim Glühen eine wasserlösliche Asche.

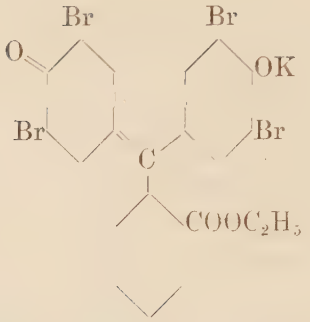
Der Körper ist löslich in Alkohol und Aceton; sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Giesst man eine concentrierte heisse alkoholische Lösung in viel kaltes Wasser, so scheiden sich nach längerm Stehen rötlich schimmernde Flocken aus, die aus sehr feinen, rot durchscheinenden Nädelchen bestehen. In Alkohol sind diese Flocken wieder mit der tiefblauen Farbe löslich, die diesen Körper besonders auszeichnet. Eine verdünnte alkoholische Lösung erscheint im durchfallenden Lichte ebenfalls rot.

Kalte, concentrierte Schwefelsäure löst mit kirschroter Farbe.

Kleine Mengen von Säuren bedingen einen sofortigen Farbenumschlag der alkoholischen Lösung von blau zu gelb; beim Kochen tritt bald Entfärbung ein, doch auch auf Zusatz von wenig Alkali.

Unzweifelhaft liegt hier das *Kaliumsalz des chinoïden Tetrabromphenolphtaleïnesters* vor, dem beistehende Constitutionsformel zugeschrieben werden muss.




Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

1) 0,3183 gr Substanz gaben 0,44 gr $CO_2$ und 0,071 gr $H_2O$
2) 0,2671 gr „ „ 0,2824 gr AgBr
3) 0,1908 gr „ „ 0,1997 gr AgBr
4) 0,1707 gr „ „ 0,0183 gr $K_2SO_4$
5) 0,2076 gr „ „ 0,0223 gr $K_2SO_4$
6) 0,1578 gr „ „ 0,017 gr $K_2SO_4$

| | Berechnet für $C_{22}H_{13}O_4Br_4K$ | Gefunden: 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % C | 37.71 | % 37.7 | — | — | — | — | — |
| H | 1,85 | 2,44 | | — | | | — |
| Br | 45,71 | — | 45,23 | 44,77 | - | — | — |
| K | 5,57 | — | — | — | 4,8 | 4,81 | 4,82 |

Da, wie schon bemerkt, durch Säuren in der Wärme eine bemerkenswerte Veränderung bewirkt wird, so musste zur Isolierung des freien Esters sehr vorsichtig zu Werke gegangen werden.

Am vorteilhaftesten hat sich dabei folgende Methode erwiesen:

Das fein zerriebene blaue Kaliumsalz wird mit Wasser aufgeschlemmt und Benzol über die Flüssigkeit geschichtet, nun giebt man einige Tropfen Eisessig zu und erwärmt unter tüchtigem Schütteln schwach auf dem Wasserbade.

Sobald sich unter der nun intensiv gelb gefärbten Benzollösung eine klare Wasserschicht zeigt, ist die Reaktion beendigt, und aller gebildete freie Ester in das Benzol

übergegangen: dieses wird abgehoben, wenn nötig etwas eingedampft und erkalten gelassen.

Bald fallen in grossen Quantitäten Flocken aus, bestehend aus verfilzten, mikroskopisch kleinen, gelb gefärbten Nädelchen; die gelbe Farbe geht beim Trocknen der Krystalle an der Luft, besser und rascher bei 100°, in ein dunkles Rotbraun über.

Die nähere Untersuchung zeigte, dass die gelben Nadeln Krystallbenzol enthalten.

Der Körper ist ausserdem löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform.

Der gut von Benzol befreite Niederschlag löst sich in vollständig neutralem Alkohol mit brauner Farbe. Beim Stehen der erkalteten Lösung krystallisiert der Körper in derben, braunroten Krystallen, die lebhaften Metallglanz zeigen und zerrieben ein rotes Pulver darstellen.

Die Krystalle schmelzen bei 209—211°. Im Gläschen tritt bei 180° Blaufärbung der Wände ein, wahrscheinlich infolge der Alkalinität des Glases.

Auf dem Platinbleche schmelzen sie ohne Veränderung der Farbe.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

1) 0,3613 gr Substanz gaben 0,5211 gr $CO_2$ und 0,0754 gr $H_2O$
2) 0,2247 gr „ „ 0,2612 gr AgBr
3) 0,1174 gr „ „ 0,1358 gr AgBr

| Berechnet für $C_{22}H_{14}O_4Br_4$ | | Gefunden: 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|---|
| % C | 39,87 | % 39,33 | — | — |
| H | 2,11 | 2,32 | — | — |
| Br | 48,35 | — | 49,39 | 49,44 |

Dieser Ester ist vermöge seiner freien Hydroxylgruppe sehr empfindlich gegen Alkalien, es tritt bei der geringsten Menge Alkali sofort Umschlag der Farbe in Blau ein.

Der Tetrabromphenolphtaleïnaethylester ist ein saurer Farbstoff.

Seide und Wolle werden in schwach essigsaurem Bade.

das bei genügender Verdünnung hellgelb, beinahe farblos ist, mit intensiv blauer Nuance angefärbt; bei künstlicher Beleuchtung zeigt jedoch dieses Blau einen ziemlichen Stich ins Violette.

Es bildet diese Erscheinung des Auffärbens aus dem farblosen Bade einen hübschen Beitrag zur chemischen Färbetheorie: denn, wie dem Rosanilin gegenüber die Seide die Rolle einer Säure spielt, so tritt sie diesem Farbstoff gegenüber als Base auf.

Auch Salze, wie Kochsalz oder Natriumacetat bedingen eine sofortige Blaufärbung der neutralen, alkoholischen Lösung.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder mit Alkalien tritt Verseifung des Esters ein.

Dies wurde durch folgende Proben festgestellt.

Das blaue Kaliumsalz oder der freie rote Ester werden in Alkohol gelöst und nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit entfärbt sich die anfangs intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit vollständig.

Fügt man nun zur heissen Lösung Wasser bis zur Trübung und kocht dann nochmals auf, so fallen beim Erkalten Flocken aus, bestehend aus verfilzten Nädelchen. Der Niederschlag wird in Aether aufgenommen: das Verseifungsprodukt krystallisiert dann in derben Nadeln aus beim langsamen Verdunsten des Aethers.

Diese Krystalle sind in Alkohol und Eisessig schwer löslich; sie werden auch beim Verseifen mit Alkali und nachherigem Ausfällen mit wenig Säure gewonnen.

Der so erhaltene Körper verhält sich in allen Beziehungen gleich wie das gewöhnliche Tetrabromphenolphtalein: nur wurde bei 270° noch kein Schmelzen beobachtet, während *Baeyer* angiebt, dass der Körper bei 230—240° unter Zersetzung schmelze.

Zur Kontrolle wurde daher dieser Körper analysiert.

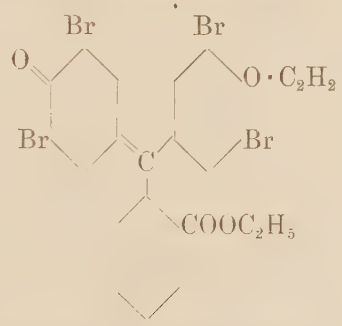
1) 0,2532 gr Substanz gaben 0,3529 gr $CO_2$; 0,0406 gr $H_2O$
2) 0,2686 gr „ „ 0,3699 gr $CO_2$; 0,0451 gr $H_2O$

| Berechnet für $C_{20}H_{10}O_4Br_4$ | | Gefunden: 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| % C | 37,85 | 38,00 | 37,55 |
| H | 1,57 | 1,78 | 1,86 |

Es ist also unzweifelhaft durch Verseifung das bekannte *Tetrabromphenolphtaleïn* entstanden.

**Aethylierung des Tetrabromphenolphtaleïnesters.**

Analog dem Verfahren, das von *Nietzki* und *Schröter*[1]) angewendet wurde, sollte man auch hier beim Kochen des Kalisalzes des Esters mit Bromaethyl in alkoholischer Lösung zu einem Diaethylphenolphtaleïn gelangen können, von beistehender Constitution:




Diaethyltetrabromphenolphtaleïn.

Es wurde daher das eine Mal die alkoholische Lösung des blauen Kaliumsalzes mit Ueberschuss von Bromaethyl zirka 10 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten, ein anderes Mal dasselbe Gemenge im geschlossenen Rohre zirka 6 Stunden auf 100° erhitzt. Beide Male resultierte eine farblose Masse, die allen Krystallisationsversuchen widerstand.

Es musste daher zur Erreichung des Zieles ein anderer Weg eingeschlagen werden, ein Weg, den schon *Baeyer*[2]) in einer seiner Abhandlungen über die Phtaleïne angiebt, nämlich die Behandlung des Silbersalzes mit Jodaethyl.

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellscheft 28, p. 44.

[2]) Annalen 183, 1 ff.

Das Silbersalz des Tetrabromphenolphtaleïnesters

$$C_6H_4<\begin{matrix}C<\begin{matrix}C_6H_2Br_2OAg\\C_6H_2Br_2=O\end{matrix}\\COO\cdot C_2H_5\end{matrix}$$

konnte durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat leicht erhalten werden.

Zur heissen Lösung des blauen Kaliumsalzes in 50% igem Alkohol wird wässrige Silbernitratlösung im Ueberschuss zugefügt; es scheiden sich beim Erkalten schwere blauschwarze Flocken aus, die auf dem Filter mit kaltem destilliertem Wasser gut ausgewaschen und darauf bei 100° getrocknet werden.

So bildet das Salz ein beinahe schwarzes Pulver, das beim Zerreiben kupferfarbne Oberflächenfarbe zeigt.

10 gr dieses Salzes werden mit Benzol zu einer feinen Paste zerrieben und mit Benzol in ein kleines Kölbchen geschlemmt. In kleinen Portionen wird dann Jodaethyl zugegeben und tüchtig geschüttelt: sehr langsam geht dabei die schwarze Farbe durch schmutziges Grün in Gelb über; im Benzole erkennt man leicht die käsigen Flocken von Bromsilber, es wird nun abfiltriert, mit kaltem Benzol wäscht man den Bromsilberniederschlag gut aus und dampft die vereinigten Benzollösungen auf 15—20 $cm^3$ ein.

Versetzt man nun mit Ligroïn bis zur schwachen Trübung, schüttelt gut durch und lässt einige Zeit stehen, so scheiden sich Krystallkrusten aus, bestehend aus kleinen, gelbgefärbten Nadelconglomeraten, die ohne Zersetzung und Aenderung der Farbe bei 100° getrocknet werden können.

Die Ausbeute beträgt 8,2 gr gelbes Produkt.

Zur Analyse wurde die Substanz noch folgendermassen gereinigt:

Die gelben Nädelchen werden in heissem Alkohol gelöst, fügt man nun Wasser zu bis zur Trübung und kocht noch einmal auf, so scheiden sich beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe Krystallklümpchen aus, welche nach dem Trocknen nochmals aus Ligroïn umkrystallisiert werden. Man erhält feine Nädelchen, deren Farbe ein

reines Gelb ist: der Körper ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwieriger in Alkohol und Ligroïn.

Wässrige Alkalien wirken in der Kälte nicht mehr ein; Säuren verseifen in alkoholischer Lösung. Der Schmelzpunkt liegt bei 150—151°.

Durch die Analyse wird die Entstehung eines *Diaethyltetrabromphenolphtaleïns* bestätigt.

Alle diese bis dahin genannten Substanzen verbrennen äusserst schwierig, was wohl die oft beträchtliche Differenz zwischen zwei Resultaten erklären lässt.

1) 0.2283 gr Substanz gaben 0,3530 gr $CO_2$ und 0,0571 gr $H_2O$
2) 0,2446 gr „ „ 0,3737 gr $CO_2$ „ 0,0621 gr $H_2O$
3) 0,1120 gr „ „ 0,1214 gr AgBr

| Berechnet | | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|
| für $C_{24}H_{18}O_4Br_4$ | | 1. | 2. | 3. |
| % C 41,71 | % C | 42,13 | 41,66 | — |
| H 2,61 | H | 2,77 | 2,82 | — |
| Br 40,37 | Br | — | — | 46,32 |

Auch für diesen Körper sind wir gezwungen, die chinoïde Struktur zuzugeben, und wie es zu erwarten war, haben wir es auch hier mit einem charakteristisch gefärbten Körper zu thun, der allerdings kein Farbstoff mehr ist, da die am Hydroxyl befindliche Aethylgruppe vollkommene Unlöslichkeit des Körpers in Säuren und Alkalien bedingt.

Durch Verseifung nun der am Carboxyl sitzenden Aethylgruppe muss aber der Theorie nach wieder ein ungefärbtes, in Alkalien lösliches Produkt entstehen mit lactonartiger Struktur; dass auch hier die Praxis die Theorie nicht im Stiche lässt, wird der folgende Abschnitt zeigen.

### Die Verseifung des chinoïden Diaethyltetrabromphenolphtaleïns.

Hier war zu erwarten, dass sowohl Säuren, wie Alkalien, ähnlich wie beim roten Monoaethylester zum nämlichen Produkte führen würden.

Allein es verhielt sich nicht so, Säuren verseiften zu dem erwarteten Produkte, einem farblosen Monoaethylderivat,

von lactoïder Konstitution. Alkalien aber zu einem hellgelb gefärbten Produkte, dessen Natur aber bis jetzt nicht aufgeklärt werden konnte.

Die Verseifung mit Säure gestaltet sich folgendermassen:

Der feinzerriebene, gelbe Diaether wird in ziemlich viel Alkohol gelöst, mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und so lange zum Sieden erhitzt, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist: dann wird in feinem Strahle in viel Wasser gegossen, wobei das Verseifungsprodukt in farblosen Flocken ausfällt.

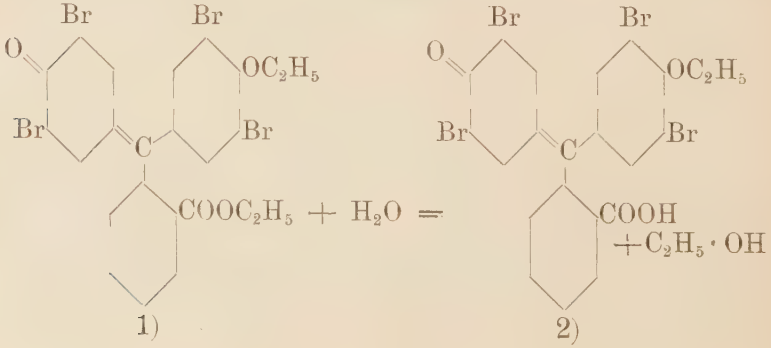
Die Flocken werden filtriert, getrocknet, und nun entweder aus Chloroform unter vorsichtigem Zusatz von Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisiert. Das Produkt ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht dagegen in Chloroform; es schmilzt bei 237—238°.

Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

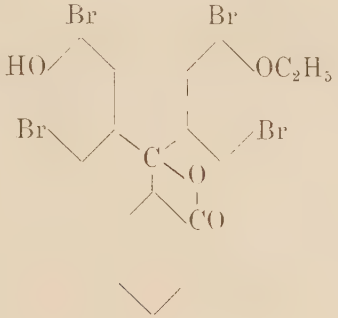
1) 0.1893 gr Substanz gaben 0.2732 gr $CO_2$ und 0.0411 gr $H_2O$
2) 0,1277 gr „ „ 0,1451 gr AgBr

| Berechnet für $C_{22}H_{14}O_4Br_4$ | | Gefunden: 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| % C | 39.87 | % C 39,36 | — |
| H | 2.11 | H 2.41 | — |
| Br | 48,35 | Br — | 48.60 |

Der entstandene Aether ist also isomer mit dem rotgefärbten chinoïden Tetrabromphenolphtaleïnester, die Aethylgruppe sitzt aber an einem der beiden Phenolreste, wie aus seiner Entstehung leicht ersichtlich ist:



N° 2 ist aber bei Gegenwart von Säure nicht existenzfähig, es tritt demnach sofort Umlagerung ein in die tautomere Lactonform.




Interessant ist das Verhalten dieses Körpers gegen wässrige Alkalien; er löst sich nämlich in solchen nur noch schwierig, und ohne Veränderung der Farbe.

Ohne Zweifel vermag das eine Molekül Alkali, das noch einwirken kann, nicht mehr den Lactonring zu spalten, sondern bildet nur ein Phenolsalz, für das ein Grund gefärbt zu sein, absolut nicht vorliegt.

Beweisend dafür, dass hier ein lactonartiger Körper mit einer Hydroxylgruppe vorliegt, ist auch die Bildung eines *Monoacetylproduktes*.

Um ein solches darzustellen, wird der Monoaether zirka vier Stunden mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid zu gelindem Sieden erwärmt; dabei wird der Aether nur langsam aufgelöst.

Beim Eingiessen in kaltes Wasser fällt eine ölige Masse aus, die, wenn die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert war, zu einem festen Klumpen erstarrt.

Dieses Produkt ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ausserordentlich leicht löslich, konnte aber dann, nach vielen vergeblichen Versuchen, aus sehr concentrierter Eisessiglösung nach mehrmaligem Umkrystallisieren in gut ausgebildeten, farblosen, 2 3 mm langen Säulchen erhalten werden.

Die Krystalle werden fein zerrieben und bei 120° ge-

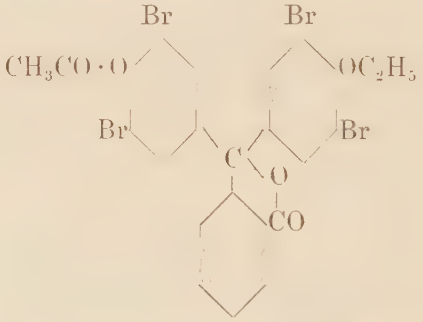
trocknet; wenig über 100° schmelzen sie zu einer klaren Masse zusammen; diese wurde wieder zerrieben und getrocknet. Die gleiche Manipulation wurde zur vollständigen Entfernung des Eisessigs noch mehrmals wiederholt. Eine Zersetzung trat dabei nicht ein.

Die auf solche Weise getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt 110—112° und gab beistehende Analysenzahlen:

0.2029 gr Substanz gaben 0.3049 gr $CO_2$ und 0.0473 gr $H_2O$.

| Berechnet für $C_{24}H_{16}O_7Br_4$ | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| % C | 40,91 | % C | 40,95 |
| H | 2,27 | H | 2,58 |

Dieses Monoacetylaethyltetrabromphenolphtaleïn ist, wie auch aus der Strukturformel leicht zu ersehen ist, in Alkalien ohne Zersetzung nicht mehr löslich.




Was das Verhalten des chinoïden Diaethyltetrabromphenolphtaleïns gegen Alkalien betrifft, so wurde folgendes gefunden:

Das fein zerriebene, gelbe Diaethylprodukt wurde in Alkohol gelöst und dazu mehr Aetznatron zugefügt, als die Theorie für die Verseifung verlangt; darauf wurde so lange zum Sieden erhitzt, bis eine Probe mit Wasser verdünnt, keine merkliche Trübung mehr gab; war dieser Zeitpunkt eingetreten, so wurde die Lösung, die beinahe farblos war, in viel Wasser gegossen.

Um nun die Anwendung einer Mineralsäure zu ver-

meiden, wurde so lange Kohlensäure eingeleitet, bis rotes Phenolphtaleïnpapier sofort deutlichen Farbenumschlag zeigte.

Es hatte sich inzwischen ein flockiger Niederschlag gebildet von schmutziger Farbe; derselbe wurde abfiltriert, gut getrocknet und auf dem Filter mit heissem Chloroform ausgezogen. Er löste sich mit gelber Farbe. Die Chloroformlösung wurde eingeengt, mit etwa der dreifachen Menge Alkohol versetzt, nochmals aufgekocht und dann stehen gelassen.

Es wurden so die gleichen farblosen Krystalle erwartet, wie wir sie beim Produkte der Verseifung mit Säure kennen gelernt haben. Allein nach mehrtägigem Stehen hatten sich statt der erwarteten farblosen, schwefelgelb gefärbte Krystalldrusen an den Wänden des Gefässes ausgeschieden; selbst nach mehrmaligem Umkrystallisieren verloren sie ihre gelbe Farbe nicht.

Sie schmelzen bei 187—188° und gaben, bei 130° getrocknet, folgende Analysenzahlen.

1) 0,4056 gr Substanz gaben 0,6273 gr $CO_2$ und 0,1242 gr $H_2O$
2) 0,2533 gr „ „ 0,3932 gr $CO_2$ „ 0,0787 gr $H_2O$
3) 0,2095 gr „ „ 0,3214 gr $CO_2$ „ 0,0656 gr $H_2O$
4) 0,1471 gr „ „ 0,1548 gr AgBr
5) 0,0762 gr „ „ 0,0798 gr AgBr

Gefundene Prozente:

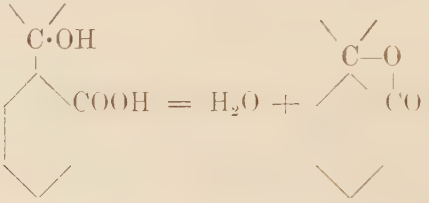
| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 42,17 | 42,33 | 41,83 | — | — |
| H | 3,40 | 3,45 | 3,47 | — | — |
| Br | — | — | — | 45,00 | 44,80 |

Diese Substanz löst sich auch in Eisessig mit intensiv gelber Farbe auf, die selbst bei längerm Kochen der Lösung nicht verschwindet.

Beim Erkalten scheiden sich feine Krystallnadeln von intensiv gelber Farbe aus, die bei 187—188° schmelzen. Eine Veränderung ist also beim Kochen mit Eisessig nicht eingetreten.

In kalten, wässrigen Alkalien ist dieser Körper unlöslich, beim Kochen damit wird er zersetzt. Auf dem Platinblech verbrennt er unter Ausstossung gelber Dämpfe, die wie Jodoform riechen.

Da aber beim Kochen der Substanz mit alkoholischem Kali eine Lösung erhalten wird, aus der auf Zusatz von Wasser nichts mehr ausfällt, so kann hier auf eine Carbinolbildung geschlossen werden



die mittelst Säuren unter Wasserabspaltung in ein Lacton überführt wird, wie dies auch bei den lactoïden Diaethylphenolphtaleïnen der Fall ist. (Ein solcher Körper wird auch in dieser Arbeit beschrieben werden.)

Die gelbe Farbe jedoch des Körpers und seine Unlöslichkeit in Alkalien, die auf allerorts besetzte Hydroxyle deuten könnte, sind bis jetzt nicht zu erklären.

Leider konnte die Untersuchung dieser Substanz nicht fortgesetzt werden, da es an ausreichender Menge fehlte.

## III. Das lactoïde Diaethyltetrabromphenolphtaleïn.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, erhielten sowohl *Haller* und *Guyot* als auch *Herzig* und *Meyer* beim Aethylieren bezw. Methylieren des Phenolphtaleïns ein farbloses, schön krystallisierendes Dialcylphenolphtaleïn.

Diesem Körper muss notgedrungen die lactoïde Constitution zukommen, besonders da auch *Haller* die ehemals missglückten Versuche von *Neuberg*[1]) wiederholte und so

[1]) Heidelberg, Inaugural-Dissertation 1890.

denselben Körper aus Phtalylchlorid und Phenetol mittelst Aluminiumchlorid erhielt

$$C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CCl_2 \\ CO \end{matrix} > O + 2C_6H_5 \cdot OC_2H_5 = \quad 2HCl + \begin{matrix} (C_6H_4 \cdot OC_2H_5)_2 \\ C \\ C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} > O \\ CO \end{matrix}$$

Auch *Baeyer* hat bereits das Phenolphtaleïn mit Jodmethyl methyliert, allein das erhaltene Produkt nicht weiter untersucht.

Der Vollständigkeit halber wurde nun auch bei der vorliegenden Arbeit Tetrabromphenolphtaleïn nach der von *Nietzki* und *Schröter* angegebenen Weise aethyliert.

20 gr Tetrabromphenolphtaleïn (1 Molekül) werden in einer Lösung von 1.33 gr Natrium (2 Moleküle) in 150 $cm^3$ Alkohol gelöst und ca. 10 gr Bromaethyl (mehr wie zwei Moleküle) zugefügt.

Diese Lösung wurde in wohlverschlossener Champagnerflasche 7—8 Stunden in kochendem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten zeigte es sich, dass die anfangs hellviolette Lösung beinahe vollständig entfärbt war; zudem hatten sich farblose Krystalle in beträchtlicher Menge ausgeschieden. Es wurde nun direkt in verdünnte Sodalösung filtriert, wobei weisse Flocken in grosser Menge ausfielen. Die Sodalösung färbte sich, infolge von wenig darin gelöstem, unverändertem Tetrabromphenolphtaleïn violett.

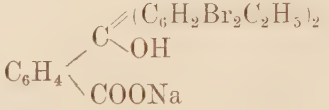
Die Flocken sowohl, als auch die ursprünglich erhaltenen Krystalle sind ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig und krystallisieren aus letzterem Lösungsmittel in schönen, glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 174—175°. In wässrigen Alkalien ist dieses Aethylprodukt unlöslich und wird auch beim Kochen damit nicht verändert.

Kocht man jedoch einige Zeit mit alkoholischer Kalilauge, so trübt sich bald auf Zusatz von Wasser die Lösung

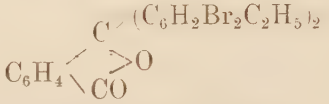
nicht mehr; Säuren fällen wieder den ursprünglichen Körper vom Schmelzpunkt 174—175°.

Es ist dies das typische Verhalten der lactoïden Dialcylphenolphtaleïne.

Durch die Einwirkung der alkoholischen Lauge ist nämlich ein Salz der Carbinolsäure entstanden,



die frei nicht existenzfähig ist, sondern auf Zusatz von Säure sofort Wasser abspaltet und wieder in das Lacton übergeht von der Constitution:

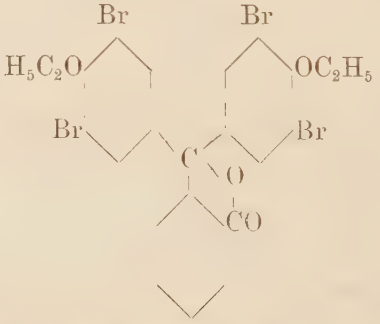


Die Analyse ergab folgende Resultate, nachdem bei 120° zum constanten Gewicht getrocknet war:

0,3413 gr Substanz gaben 0,5257 gr $CO_2$ und 0,086 gr $H_2O$

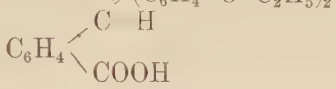
| Berechnet für $C_{24}H_{18}O_4Br_4$ | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| % C | 41,74 | % C | 41,98 |
| H | 2,61 | H | 2,79 |

Dieser Körper ist also isomer mit dem chinoïden, gelben Diaethyltetrabromphenolphtaleïn und hat folgende Strukturformel:

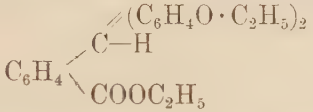


*Haller* und *Guyot* haben ihr Diaethylphenolphtaleïn mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge reduziert und

dabei einen Körper erhalten, der um zwei Wasserstoffatome reicher ist, also dem Phenolphtalin entspricht.



Dieses Diaethylphenolphtalin haben genannte Forscher aethyliert und gelangten so zu einem Triaethylphenolphtalin,



das sie auch durch erschöpfendes Aethylieren von Phenolphtalin erhalten hatten.

Da der Bromgehalt der bei vorliegender Arbeit verwendeten Körper eine solche Behandlung nicht zuliess, so musste auf ein analoges Vorgehen verzichtet werden.

Ein Reduktionsversuch mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge ergab ein Produkt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 138° zeigte, und statt 46,2 % Brom nur noch 23,5 % Brom enthielt.

Ein zweiter Reduktionsversuch lieferte nicht mehr das nämliche Produkt.

Indessen gelang es durch Verseifen des Triaethyltetrabromphenolphtalins zu dem erwähnten Diaethyltetrabromphenolphtalin zu gelangen.

## IV. Triaethyltetrabromphenolphtalin.

40 gr (1 Molekül) nach *Baeyer*'s Vorschrift dargestelltes rohes Tetrabromphenolphtalin wurden in einer Lösung von 4,4 gr Natrium (3 Moleküle) in 250 gr Alkohol gelöst und mit 30 gr (mehr wie 3 Moleküle) Bromaethyl versetzt.

Diese Flüssigkeit wurde in gut verschlossener Champagnerflasche 8–9 Stunden in kochendem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten war die Flasche von schuppenförmigen Krystallen erfüllt; durch Eindampfen der Mutterlauge konnten nur noch wenig Krystalle erhalten werden.

Die Ausbeute an solchen betrug 35 gr.

Die Krystalle sind sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht dagegen in Essigaether.

Zur Reinigung derselben wurde daher in Essigaether aufgelöst, die Lösung ziemlich weit eingeengt, mit Alkohol versetzt und nochmals aufgekocht.

Beim Erkalten schieden sich farblose, durchscheinende Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 170—171° zeigten.

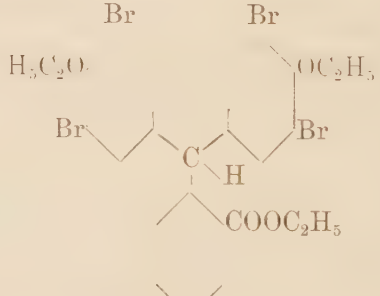
Säuren bleiben ohne Einwirkung auf diesen Körper, wässrige Alkalien wirken ebenfalls kaum ein; beim Kochen jedoch mit Alkohol, dem wenig Kalilauge zugesetzt ist, tritt bald der Moment ein, wo auf Zusatz von viel Wasser kein Niederschlag mehr erfolgt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,3018 gr Substanz gaben 0,4797 gr $CO_2$ und 0,0992 gr $H_2O$

| Berechnet für $C_{26}H_{24}O_4Br_4$ | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| % C | 43,33 | % C | 43,34 |
| H | 3,33 | H | 3,65 |

Dem Körper kommt unzweifelhaft beistehende Strukturformel zu.

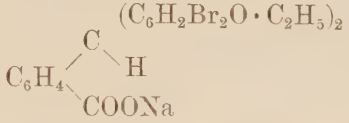



**Verseifung des Triaethyltetrabromphenolphtalins.**

Entgegen den bei den Phenolphtaleïnestern gemachten Erfahrungen blieb hier Säure, auch bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung, vollkommen wirkungslos.

Es musste daher zur Abspaltung der am Carboxyle sitzenden Aethylgruppe alkoholisches Alkali angewendet werden, da wässrige Alkalien ohne Wirkung blieben.

Bei einem ersten Versuche wurde daher mit schwacher, alkoholischer Natronlauge so lange zum Sieden erhitzt, bis auf Zusatz von Wasser zu einer Probe kein Niederschlag mehr entstand; d. h. dass man annehmen konnte, es hätte sich das Natriumsalz des Diaethyltetrabromphenolphtalins gebildet.



Darauf wurde die Flüssigkeit zur Zersetzung des Salzes in viel verdünnte Schwefelsäure einfiltriert; es entstand ein flockiger Niederschlag von weisser Farbe.

Der Körper krystallisiert aus concentrierter Benzol- oder Eisessiglösung in feinen Nadeln, die aber Krystallbenzol bezw. Krystalleisessig enthalten.

Nur in Ligroïn ist der Körper schwer löslich.

Es konnten daher durch vorsichtiges Zufügen von Ligroïn zu einer heissen benzolischen Lösung Krystalle erhalten werden, die bei 100° susammensinterten und bei 145 bis 150° unter Aufschäumen schmolzen. Rein weisses Produkt konnte aber so nie erhalten werden, wie denn auch die Analysen nicht mit der Theorie übereinstimmten.

Weitere Versuche zeigten dann, dass man bei Anwendung von alkoholischer Kalilauge ein weitaus reineres, krystallisationsfähigeres Produkt erhält.

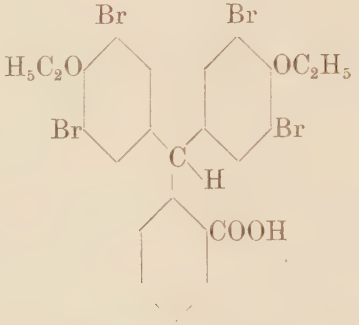
15 gr Triaethylderivat werden mit ca. 300 $cm^3$ Alkohol, dem 10 $cm^3$ 50%iger Kalilauge zugesetzt sind, so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die Probe mit Wasser die Beendigung der Reaktion anzeigt. Die Lösung wird nun in $1^1/_2$ Liter Wasser gegossen und daraus mit Schwefelsäure das Produkt gefällt.

Man erhält so 12 gr eines rein weissen Produktes, das in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist.

Fügt man zu einer warmen, alkoholischen Lösung dieses Körpers Wasser bis zur schwachen Trübung, so erhält man nach mehrtägigem Stehen farblose Nadeln, die Krystall-

wasser enthalten; bei etwa 105° schmelzen sie zum ersten Male unter Aufschäumen, werden dann bei 150° fest, um bei 178° zum zweiten Male zu schmelzen.

Krystallisiert man aber die krystallwasserhaltige Substanz aus Alkohol, in dem sie nun bedeutend schwieriger sich löst als die ursprünglichen Flocken, so erhält man hübsche, glänzende Nadeln, die nun constant den Schmelzpunkt 178° zeigen. Die Analyse bestätigt die Entstehung eines *Diaethyltetrabromphenolphtalins*, dem man beistehende Constitution zumessen muss.




1) 0,4381 gr Substanz gaben 0,6726 gr $CO_2$ und 0,1245 gr $H_2O$
2) 0,2726 gr „ „ 0,4169 gr $CO_2$ „ 0,0807 gr $H_2O$

| | Berechnet für $C_{24}H_{20}O_4Br_4$ | Gefunden: 1. | 2. |
|---|---|---|---|
| % C | 41,61 | 41,86 | 41,70 |
| H | 2,89 | 3,15 | 3,28 |

Da dieser Körper eine Säure ist, so bildet er auch Alkalisalze, die aber nur in ganz reinem Wasser löslich, in Alkalien aber so gut wie unlöslich sind.

Kocht man nämlich die freie Säure mit überschüssigem, verdünntem Alkali, so tritt nie vollkommene Lösung ein, sondern die ursprünglichen Nädelchen verwandeln sich in einen feinen Brei, bestehend aus mikroskopisch kleinen, schüppchenförmigen Krystallen, die wahrscheinlich das betreffende Alkalisalz dieser Säure vorstellen.

Auf dem Filter jedoch sind diese Krystalle nicht von der anhaftenden Lauge zu befreien gewesen.

Da auch aus Alkohol keine zur Analyse geeigneten Krystalle zu erhalten waren, so wurde versucht, ein Baryumsalz darzustellen, was auch auf folgende Weise gelang.

Das Verseifungsprodukt wird mit etwas weniger als der theoretischen Menge sehr verdünnter Kalilauge einige Zeit gekocht, dann wird filtriert und in das noch heisse Filtrat wird Barytwasser in ziemlicher Menge eingegossen. Es fällt ein flockiger Niederschlag aus, der sich sofort zu Klumpen zusammenballt. Dieser Niederschlag erwies sich als in Wasser vollkommen unlösliches, aus Alkohol in glänzenden Nädelchen krystallisierendes *Baryumsalz des Diaethyltetrabromphenolphtalins.*

0,1257 gr Substanz gaben im Platintiegel mit concentrierter Schwefelsäure abgeraucht 0,0187 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{24}H_{19}O_4Br_4)_2Ba$ Gefunden:

$^0/_0$ Ba 9,01 $^0/_0$ Ba 8,74

Aehnlich wie *Nietzki* und *Schröter* den von ihnen dargestellten Fluorescindiaethylaether mit Chromsäure zum lactoïden Diaethylfluoresceïn oxydierten, so sollte auch aus dem oben beschriebenen Diaethyltetrabromphenolphtalin das lactoïde Diaethylderivat erhalten werden. Allein alle Oxydationsversuche schlugen fehl. Selbst bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Chromsäure wurde wieder das unoxydierte Ausgangsprodukt erhalten; noch stärkere Einwirkung zerstörte jedoch das Produkt vollständig. Auch Oxydation in alkalischer Lösung führte zu keinem Ziele.

---

## Zusammenstellung der Resultate.

1) Der Herzig'sche *Phenolphtalinester* liefert ein *Tetrabromderivat.*

2) Der Tetrabromphenolphtalinester lässt sich zu einem *Diacetyltetrabromphenolphtalinester* acetylieren.

3) Der Tetrabromphenolphtalinester wird durch rotes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung zum *Kaliumsalz des Tetrabromphenolphtaleïnesters* oxydiert.

4) Durch vorsichtige Behandlung dieses Salzes mit Säure

erhält man den *chinoïden Tetrabromphenolphtaleïnester*, der im freien Zustande rot, als Salz blau gefärbt ist und der durch Säuren und Alkalien zum Tetrabromphenolphtaleïn verseift wird.

5) Aus dem Kaliumsalz dieses Esters entsteht durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat ein *Silbersalz*, das, mit Jodaethyl behandelt, ein *chinoïdes Diaethyltetrabromphenolphtaleïn* von gelber Farbe liefert.

6) Durch Verseifen des chinoïden Diaethylderivates mit verdünnten Säuren entsteht ein farbloses *lactoïdes Monoaethyltetrabromphenolphtaleïn*.

7) Dieses bildet ein *Monoacetylderivat*.

8) Durch Verseifen des chinoïden Diaethyltetrabromphenolphtaleïns entsteht ein gelb gefärbtes Produkt, wenn man zur Verseifung statt Säure, verdünntes Alkali anwendet.

Die Natur dieses Körpers ist nicht aufgeklärt.

9) Tetrabromphenolphtaleïn giebt mit Natriumaethylat und Bromaethyl behandelt, ein ungefärbtes *lactoïdes Diaethyltetrabromphenolphtaleïn*.

10) Auf gleiche Weise entsteht aus dem Tetrabromphenolphtalin ein *Triaethyltetrabromphenolphtalin*.

11) Durch Verseifen dieses letzteren entsteht ein *Diaethyltetrabromphenolphtalin*.